

DOCKET NO.: 257247US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hiroshi DANJO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/02491

INTERNATIONAL FILING DATE: March 4, 2003

FOR: CYCLIC AMIDE TRANSITION METAL COMPLEX AND BLEACHING CATALYST

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

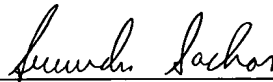
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-059986	06 March 2002
Japan	2002-359665	11 December 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/02491. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

FURUYA, Satoshi
Hamacho-Hanacho Building 6th Floor
2-17-8, Nihonbashi-Hamacho
Chuo-ku, Tokyo 103-0007
Japan

Date of mailing (day/month/year) 09 April 2003 (09.04.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference 02092PCT	
International application No. PCT/JP03/02491	International filing date (day/month/year) 04 March 2003 (04.03.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 06 March 2002 (06.03.02)
Applicant KAO CORPORATION et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
06 Marc 2002 (06.03.02)	2002-59986	JP	21 Marc 2003 (21.03.03)
11 Dece 2002 (11.12.02)	2002-359665	JP	21 Marc 2003 (21.03.03)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.70.10	Authorized officer Jutaporn SUNDER (Fax 338 7010) Telephone No. (41-22) 338 9564
--	--

106505465/1
Re PCT/PTO 30 AUG 2004

04.03.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED

21 MAR 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-059986

[ST.10/C]:

[JP2002-059986]

出 願 人

Applicant(s):

花王株式会社

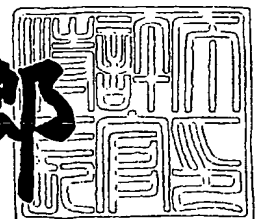
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年11月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出 証 番 号 出 証 特 2002-3088087

【書類名】 特許願

【整理番号】 102K0012

【提出日】 平成14年 3月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C11D003/395

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 檀上 洋

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 水島 洋泉

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100063897

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 馨

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076680

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100087642

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

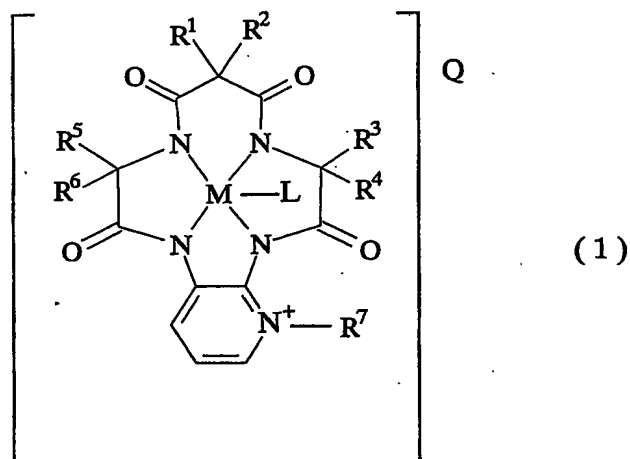
【書類名】 明細書

【発明の名称】 漂白触媒

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で表される環状アミド遷移金属錯体

【化1】



〔式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～16の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、もしくはハロゲン原子、 R^7 は置換されていても良い炭素数1～18の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、Mは遷移金属、Lは配位子、Qは化学量論基準で化合物の電荷と平衡する任意の対イオンを示す。〕

【請求項2】 式(1)において、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 がメチル基で、 R^7 がメチル基、 $-(CH_2)_nCH_3$ 又は $-(CH_2)_mN^+(CH_3)_3$ (ここでnは1～17の整数、mは1～18の整数を示す)で、MがFe(III)である請求項1記載の環状アミド遷移金属錯体。

【請求項3】 請求項1又は2記載の環状アミド遷移金属錯体からなる漂白触媒。

【請求項4】 (a) 請求項3記載の漂白触媒と、(b) 過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤とを含有する漂白剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、漂白活性化能を有する環状アミド遷移金属錯体及びそれからなる漂白触媒、並びに低温においても優れた漂白効果を有し、染料漂白性及び繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れる、漂白剤組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

洗濯用に過酸化水素等のペルオキシ漂白剤を利用することは公知の技術である。このペルオキシ漂白剤は高温で使用され、紅茶、コーヒー、ワイン、果物等の汚れを漂白できる。しかし、ペルオキシ漂白剤の漂白効果は60℃以下では極端に低下することから、漂白活性化能を有する遷移金属錯体をペルオキシ漂白剤と併用することが検討されており、例えば、特公平7-65074号には環状ポリアミンを配位子とするマンガン錯体が、特表平11-507689号にはコバルトアンミン錯体が、特開平8-67687号、特表平11-515049号にはマンガンあるいはコバルトのシッフ塩基誘導体錯体が、WO9534628、WO9748710には、ピリジンメチルアミン誘導体を配位子とする鉄錯体が開示されている。しかしながら、これらの錯体は紅茶染みのようなポリフェノール系の汚れに対して十分な漂白効果が得られず、さらには染料の脱色や、繊維の損傷を引き起こすなどの問題があった。

【 0 0 0 3 】

遷移金属錯体を含有する漂白剤組成物で、漂白活性を発現する要因としては、漂白水溶液条件下で錯体自身が安定であり、過酸化水素源との反応によってある種の酸化活性種を生成し、それが汚れと反応することが重要であるが、それ以外の因子として、漂白対象物（繊維類（布）、ガラス、陶器など硬質表面等）へ触媒が接近できるか否かという点も大きな要素として挙げられる。漂白対象物及びほとんどの染み汚れは負電荷を帯びており（アニオン性）、さらに過酸化水素源等の過酸化物もアニオン性であるため、好ましい静電相互作用の点で、触媒自身がカチオン性であるのが有利である（特開平1-97267号）。実際、特公平7-65074号記載のマンガン錯体や特表平11-507689号記載のコバ

ルト錯体はカチオン性錯体であり、繊維類（布）へ接近しやすい設計がなされている。しかし、これらの錯体を含有する漂白剤組成物は、前述した様に染料の脱色や、繊維の損傷を引き起こすなどの問題点を有している。

【0004】

一方、WO9803625に記載の大環状テトラアミド遷移金属錯体は水溶液中に存在する、紅茶、ワイン、果物等の幅広い汚れに対する漂白力に優れているが、布上に付着した汚れを漂白する能力は乏しい。これは本錯体がアニオン性であり、負にチャージした布上には接近しにくいことがその要因と考えられる。

【0005】

本発明の課題は、低温においても十分な漂白効果を有し、かつ染料漂白性及び繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れる、漂白触媒及び漂白剤組成物を提供することにある。

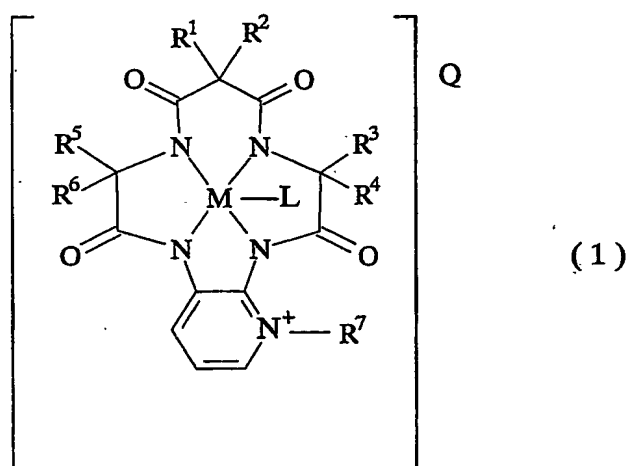
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、式（1）で表される環状アミド遷移金属錯体（以下環状アミド遷移金属錯体（1）という）、及びそれからなる漂白触媒、並びに（a）環状アミド遷移金属錯体（1）からなる漂白触媒と、（b）過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤とを含有する漂白剤組成物を提供する。

【0007】

【化 2】



【0008】

[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は同一又は異なって、水素原子、炭素数1～16の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、もしくはハロゲン原子、 R^7 は置換されていても良い炭素数1～18の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、Mは遷移金属、Lは配位子、Qは化学量論基準で化合物の電荷と平衡する任意の対イオンを示す。]

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に係わる環状アミド遷移金属錯体(1)において、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 で示される基としては、水素原子、炭素数1～16のアルキル基又はパーフルオロアルキル基、F、Br、Cl、I等のハロゲン原子等が挙げられるが、触媒の耐酸化安定性、漂白活性の点から、メチル基、F原子、パーフルオロアルキル基が好ましく、メチル基が更に好ましい。 R^7 としては、炭素数1～18の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基；ハロゲン原子、4級アンモニウム基等で置換された ω -置換アルキル基；パーフルオロアルキル基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基等のアルキル基；n-パーフ

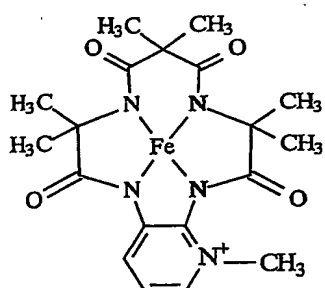
ルオロオクチル基等のパーフルオロアルキル基；クロロメチル基、ブロモメチル基、 ω -ブロモヘキシル基、トリメチルアンモニオメチル基 $[-CH_2N^+(CH_3)_3]$ 、 ω -トリメチルアンモニオヘキシル基 $[-(CH_2)_6N^+(CH_3)_3]$ 等の ω -置換アルキル基等を挙げることができ、メチル基、 $-(CH_2)_nCH_3$ 又は $-(CH_2)_mN^+(CH_3)_3$ （ここで n は 1～17 の整数、 m は 1～18 の整数を示す）が好ましく、特にメチル基、あるいは $-(CH_2)_nCH_3$ において、 n が 1～11 のアルキル基、あるいは $-(CH_2)_mN^+(CH_3)_3$ において、 m が 1～12 である 4 級アンモニオアルキル基が好ましい。また M としては Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn 等の遷移金属が挙げられるが、漂白活性の点で Fe , Mn , Co が好ましく、さらに安全性の点で Fe 、特に $Fe(III)$ が好ましい。 L は配位子を示すが、具体的には、水、低級アルコール（メタノール、エタノール等）、アセトニトリル等の溶媒分子、 Cl 、 Br 等のハロゲン原子、ピリジン、イミダゾール、トリメチルアミン等のアミン分子等が挙げられ、好ましくは水、低級アルコール、 Cl である。 Q は化学量論基準で化合物の電荷と平衡する任意の対イオンを示すが、 Li^+ , Na^+ , K^+ 等のアルカリ金属イオン、 Mg^{2+} , Ca^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。特に炭素数 1～16 のアルキル基が結合したテトラアルキルアンモニウムイオン、 Li^+ が好ましい。

【0010】

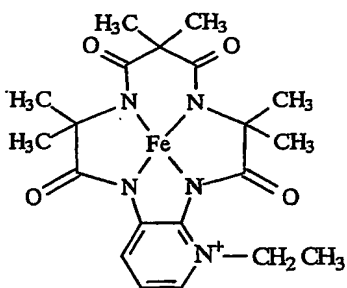
環状アミド遷移金属錯体（1）の具体例としては以下の化学構造で表される化合物を挙げることができる。尚、ここでは配位子 L 及び対イオン Q は省略して示した。

【0011】

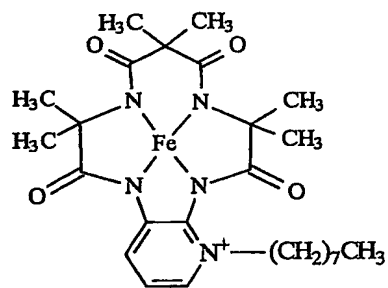
【化 3】



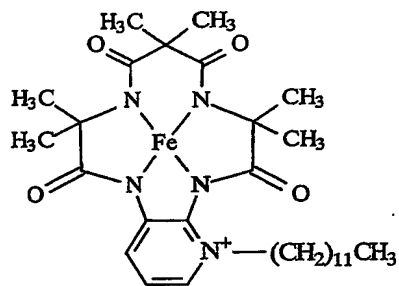
I-a



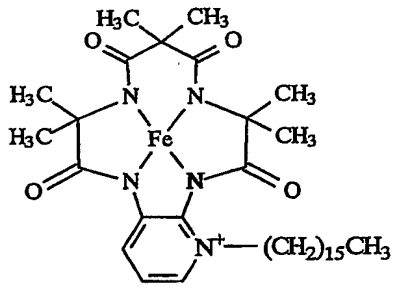
I-b



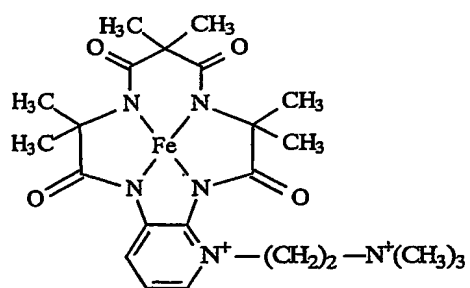
I-c



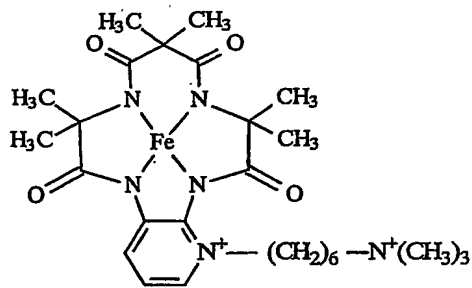
I-d



I-e



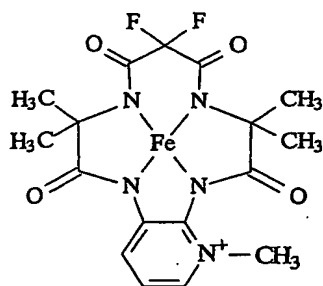
II-a



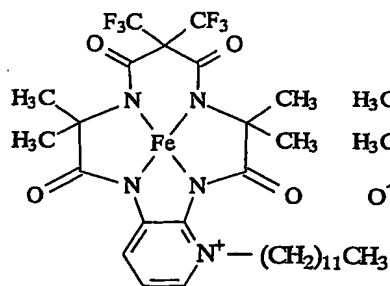
II-b

【0012】

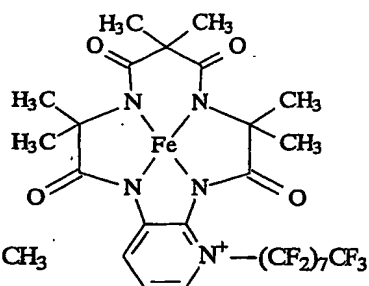
【化 4】



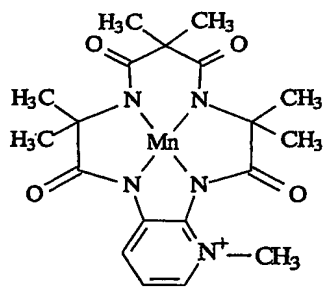
III-a



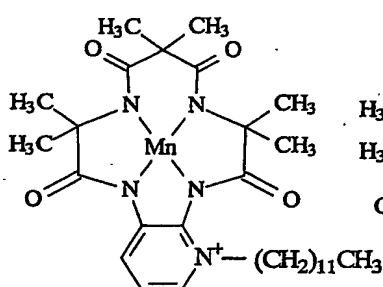
III-b



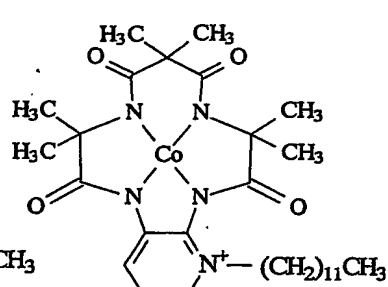
III-c



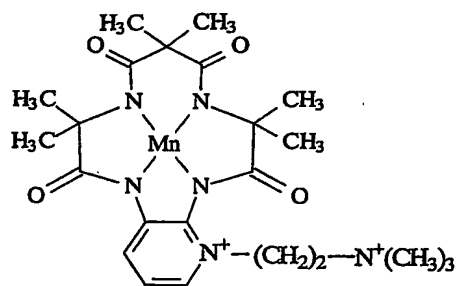
IV-a



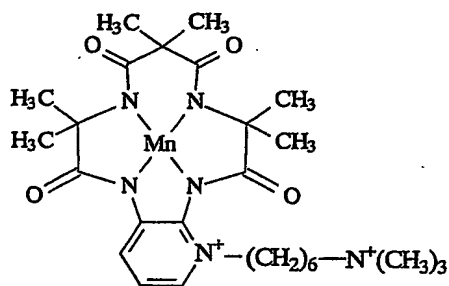
IV-b



IV-c



V-a



V-b

【0013】

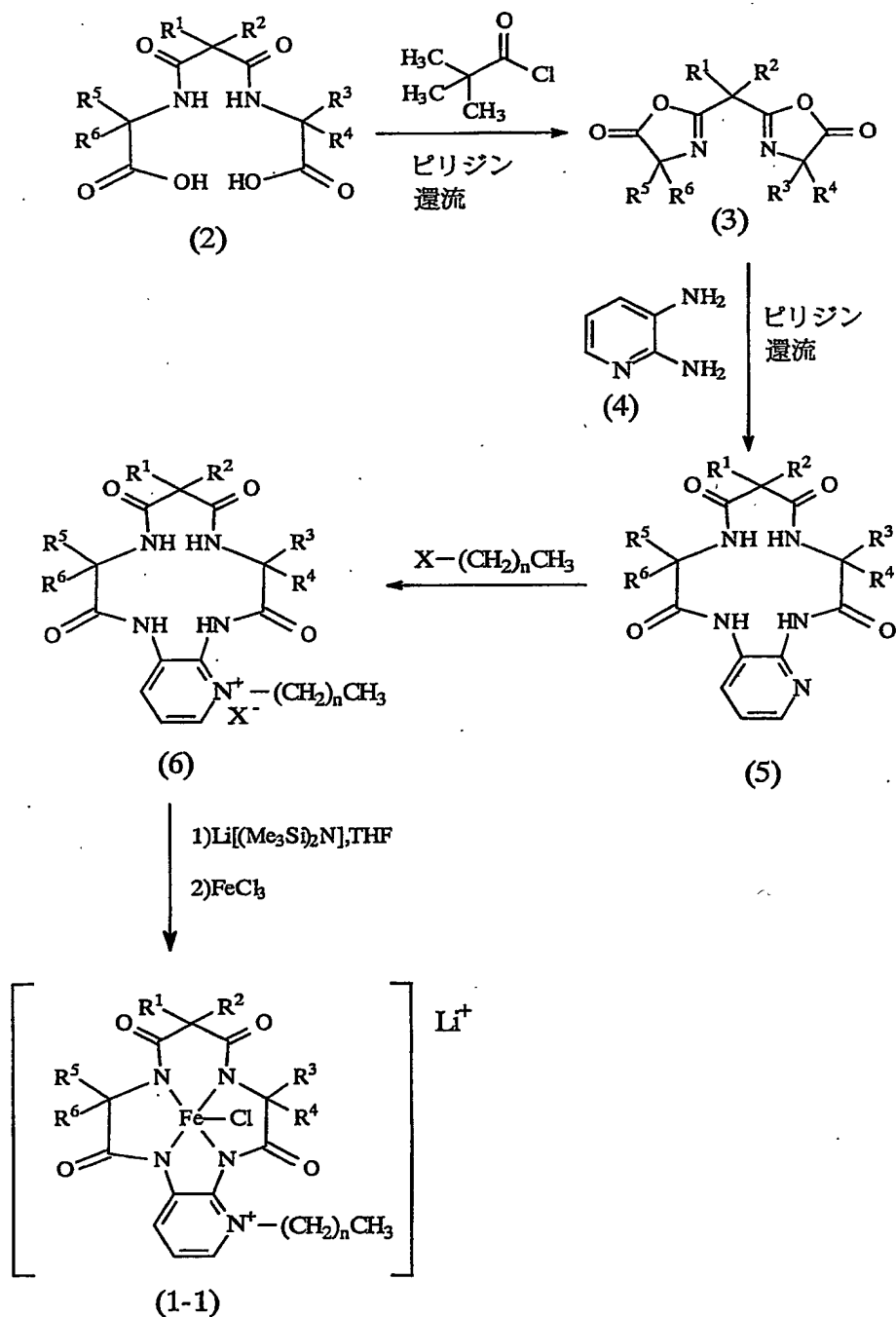
本発明に係わる環状アミド遷移金属錯体(1)の一般的合成法を以下に示す。
 例えば、式(1)において、MがFeであるFe錯体は、Collins, T. J. et.al
 ., J. Am. Chem. Soc., 120, 11540-11541 (1998)あるいはWO 98 58 73 5に記載
 されている、式(2)で表されるマクロリンカーと、式(4)で表されるヘテ

ロ芳香族ジアミンを出発物質とする、下記スキーム1に示す方法により合成することができる。

【0014】

【化5】

スキーム1



【0015】

[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 及び n は前記の意味を示し、 X はハロゲン原子を示し、 Me はメチル基を示す。]

即ち、 α -アミノカルボン酸、及び α 位置換マロン酸ジクロリドを、ピリジン中約70℃でカップリングさせて得られる、式(2)で表されるマクロリンカーを、ピリジン中(還流下)、約2.4当量のピバロイルクロリドで脱水して、式(3)で表されるオキサザロンを生成させる。ここに式(4)で表される2,3-ジアミノピリジンを1当量添加して閉環し、ピリジン中、3日間還流することで、式(5)で表される大環状テトラアミド体を得る。さらに過剰量のハロゲン化アルキルを反応させることで、式(6)で表されるアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体を得られる。最後に得られたアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体をテトラヒドロフラン(THF)中でビス(トリメチルシリル)アミドリチウム等の塩基(約6当量)により、アミドプロトンを引き抜いてアミドアニオンを発生させ、例えば約1.5当量の $FeCl_3$ を添加し、式(1-1)で表される所望の大環状Fe錯体を得る。

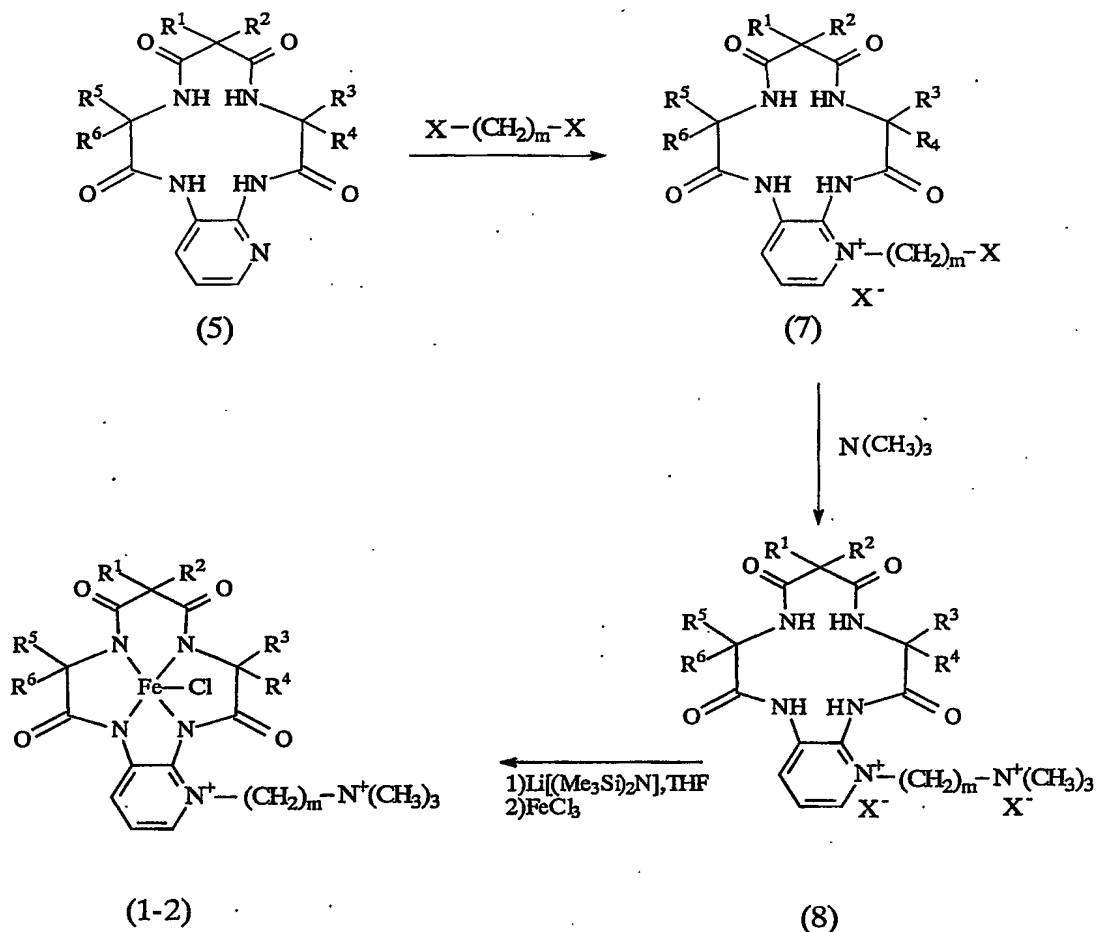
【0016】

また、式(1)において、 R^7 が4級アンモニオアルキル基である環状遷移金属錯体は、スキーム2に示す方法で合成することができる。

【0017】

【化 6】

スキーム2



【0018】

[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , X , m 及び Me は前記の意味を示す。

]

即ち、スキーム1で合成した式(5)で表される大環状テトラアミド体と、大過剰の α, ω -ジハロゲン化アルキルを、 100°C で6日間反応させることで、式(7)で表される ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体を得る。次いでこの大環状テトラアミド体のハロゲン基を、例えばトリメチルアミン等の3級アミンと反応させて4級アンモニウム基に変換して、式(8)で表される化合物を得、最後にスキーム1と同様の方法にてFe原子を挿入することによ

り、式(1-2)で表される ω -4級アンモニオアルキルピリジニウム化大環状テトラアミドFe錯体を得ることができる。

【0019】

以上のようにして得られた環状遷移金属錯体は、さらに必要に応じて酸化剤により遷移金属の価数を調節したり、また公知の方法によって、錯体の対イオンや軸配位子を交換しても良い。

【0020】

本発明の環状アミド遷移金属錯体(1)からなる漂白触媒(以下(a)成分という)は、過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤(以下(b)成分という)と配合することにより、優れた漂白効果を有する。

【0021】

(a)成分及び(b)成分を含有する本発明の漂白剤組成物中の、(a)成分の含有量は、好ましくは0.0001~10重量%であり、特に好ましくは0.0001~3重量%である。(b)成分の含有量は、好ましくは0.01~99重量%、更に好ましくは0.01~80重量%である。(a)成分と(b)成分の重量比(b)/(a)は、

(a)成分が漂白触媒として有効に作用し、良好な漂白性能を発現する観点から、10~100,000が好ましく、10~50,000が特に好ましい。

【0022】

(b)成分としては、過酸化水素、又は水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物が好ましい。水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物として、過炭酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム過酸化水素付加物、ピロリン酸ナトリウム過酸化水素付加物、尿素過酸化水素付加物、過ホウ酸ナトリウム1水和物、過ホウ酸ナトリウム4水和物、過酸化ナトリウム、過酸化カルシウム等が挙げられ、過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム1水和物、過ホウ酸ナトリウム4水和物が好ましい。

【0023】

本発明の漂白剤組成物は、粉末状でも液体状でもよく、上記必須成分以外に、アルカリ剤、界面活性剤、金属イオン封鎖剤等を含有することができる。好適な

アルカリ剤として、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤が好ましく、陰イオン界面活性剤としては、アルキル基の炭素数 10～18 の、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム等が挙げられ、非イオン界面活性剤としては、各種ポリオキシエチレンアルキルエーテル等が挙げられる。本発明の漂白剤組成物中の界面活性剤の含有量は 50 重量%以下が好ましく、0.5～40 重量%がより好ましい。

【0024】

金属イオン封鎖剤としてはリン酸塩、ホスホノカルボン酸塩、ポリアクリル酸塩等が挙げられる。本発明の漂白剤組成物中の金属イオン封鎖剤の含有量は、漂白効果の観点から 30 重量%以下が好ましく、0.1～20 重量%がより好ましい。

【0025】

更に本発明の漂白剤組成物には、必要に応じて再汚染防止剤、増量剤、酵素、蛍光増白剤、染料、顔料、香料等を添加することができる。

【0026】

本発明の漂白剤組成物は、粉末又は液体の衣料用洗剤、硬質表面洗剤、自動食器洗い用洗剤、入れ歯用洗剤等に添加して漂白性能もしくは色移り防止能を付与することができる。さらには毛髪用脱色剤、木材パルプ、回収紙の漂白のような各種工業用途に使用することができる。

【0027】

本発明の漂白触媒及び漂白剤組成物は 30℃以下の低温においても十分な漂白能力を有し、かつ繊維損傷や染料漂白を引き起こさない。

【0028】

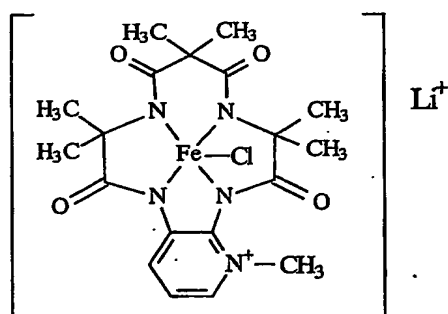
【実施例】

製造例 1

式 (I-a-1) で表される環状 Fe 錯体 (以下環状 Fe 錯体 (I-a-1) という) をスキーム 1 の方法に従って合成した。

【0029】

【化 7】



(I-a-1)

【0030】

(a) 大環状テトラアミド体 (5-1) の合成

前記式 (2) において、 $R^1 \sim R^6$ が全てメチル基であるマクロリンカー 4.5g (14.9mmol) を 100℃ で 2 時間真空下で乾燥させ、脱水ピリジン 130mL と塩化ピバロイル 4.5mL (36mmol) を加えて、115℃ で 24 時間加熱還流した (オキサザロン化)。ここに 2,3-ジアミノピリジン 1.56g (14.4mmol) を加えて 3 日間加熱還流し、イオン交換水 15mL を加えてさらに 24 時間 100℃ で攪拌した。溶媒を留去すると、黒色粘調体を得られた。この粘調体を Na_2CO_3 3.6g (34mmol) を含む水 50mL / エタノール 20mL 溶液に溶解し、30 分攪拌した後、さらに Na_2CO_3 を添加して pH 9 へ調整した。溶媒を留去し、黒色粘調体へエタノール 100mL を添加し、析出した無機塩類をろ過で除去した。得られたろ液中のエタノールを留去することで黒色固体を得た。この固体をアセトニトリル中へ分散させ 13 時間攪拌し、ろ過することで黒赤褐色のろ液を得られた。目的物をすべて抽出するために、この操作を数回繰り返した。得られたろ液をすべて集めて溶媒を留去すると褐色の固体を得られた。石油エーテル中で砕いて、ろ過、乾燥することで、褐色の粉末が約 5g 得られた。

【0031】

褐色粉末をエタノール 25mL / 水 100mL 混合溶媒に溶解し、加熱しながら徐々に溶媒を留去すると黒色粘性不溶物が析出した。これを除去して得られたろ液を濃縮すると黒色粘調物が約 3.2g 得られた。ここへメタノール 5mL を添加すると白色結晶を得られた。ろ過で回収、乾燥することで、式 (5) において $R^1 \sim R^6$ が全

てメチル基である、白色結晶の標記化合物530mg(収率 9.5%)を得た。

Rf 0.28($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}=95/5$).

IR(KBr, cm^{-1}): 3355, 3315 (NH), 2993, 2947 (CH), 1701, 1635 C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO): 1.42 (s, 6H), 1.44 (s, 6H), 1.46(s, 6H), 7.28(dd, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.97 (d, 1H), 8.21 (d, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.85 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, DMSO): 22.02, 24.41, 25.19, 50.65, 57.59, 57.65, 121.96, 128.91, 132.64, 142.75, 144.41, 171.96, 172.82, 173.26, 173.58.

【0032】

(b) 環状 Fe 錯体 (I-a-1) のリガンドの合成

(a) で得られた大環状テトラアミド体 (5-1) 50mg(0.133mmol)を(CH_2Cl_2 /メタノール=8ml/2ml)の混合溶媒に溶解し、ヨウ化メチル83 μ l(1.33mmol, 10当量)を添加し、40℃で熟成を行った。反応を薄層クロマトグラフィー (TLC) で追跡し、揮発するヨウ化メチルを随時追加(合計160当量)しながら、6日間熟成した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色粉末状の標記化合物66mg(収率86%)を得た。

Rf 0.36($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}=95/5$).

IR(KBr, cm^{-1}): 2987, 2935 (CH), 1707, 1630 (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 1.53 (s, 6H), 1.609 (s, 6H), 1.612(s, 6H), 3.73(s, 3H), 6.27(s, 1H), 6.77(dd, 1H), 7.29 (d, 1H), 7.51 (s, 1H), 8.66 (d, 1H), 9.25 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 23.38, 25.94, 26.24, 43.66, 50.78, 58.65, 59.57, 114.65, 125.08, 132.85, 132.94, 151.89, 172.27, 173.79, 174.08, 176.54.

【0033】

(c) 環状 Fe 錯体 (I-a-1) の合成

(b) で得られたリガンド50mg (0.097mmol)を脱水THF10mLに溶解し、窒素気流下、室温で1.0M ビストリメチルシリルアミドリチウムのTHF溶液 0.6mL (6.0当量)を仕込み10分間熟成した。その後、 FeCl_3 粉末24.4mg (約1.5当量)を仕込み、窒素雰囲気下、室温で2時間攪拌した。得られた結晶をろ過で回収し、さら

にシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、茶褐色粉末状の標記化合物23mg(収率53%)を得た。

UV(蒸留水中): λ_{\max} : 267nm (ϵ = 10673), 318nm (ϵ = 7088)

IR(KBr, cm^{-1}): 1626, 1583(アミドC=O)。

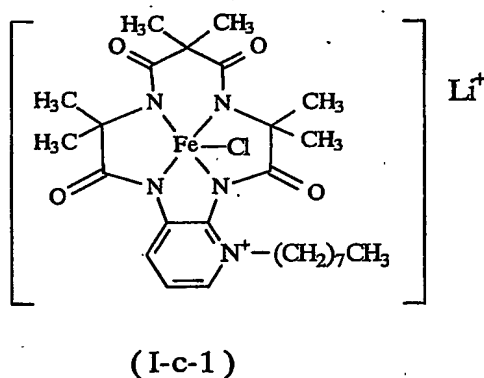
【0034】

製造例 2.

式 (I-c-1) で表される環状 Fe 錯体 (以下環状 Fe 錯体 (I-c-1) という) をスキーム 1 の方法に従って合成した。

【0035】

【化 8】



【0036】

(a) 環状 Fe 錯体 (I-c-1) のリガンドの合成

製造例 1 の (a) で得られた大環状テトラアミド体 (5-1) 50mg(0.133mmol) を (トルエン/n-プロパノール=9ml/2ml) の混合溶媒に溶解し、1-ヨードオクタン120 μ l(0.67mmol, 5 当量)を添加し、100°Cで熟成を行った。反応をTLCで追跡し、1-ヨードオクタンを随時追加(合計15当量)しながら、6日間熟成した。溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色粉末状の標記化合物23mg(収率28%)を得た。

Rf 0.45($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ =95/5)。

IR(KBr, cm^{-1}): 3379, 3327(NH), 2927, 2856 (CH), 1658 (C=O)。

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, CDCl_3): 0.88 (t, 3H), 1.28 (bs, 10H), 1.52(s, 6H), 1.607(s,

6H), 1.613(s, 6H), 1.75(bs, 2H), 4.07 (t, 2H), 6.31 (s, 1H), 6.83 (dd, 1H), 7.34(d, 1H), 7.56(s, 1H), 8.73(d, 1H), 9.23 (s, 1H).

^{13}C -NMR(δ ppm, CDCl_3): 14.28, 22.78, 23.35, 25.92, 26.03, 26.90, 29.24, 29.27, 29.33, 31.88, 50.76, 55.83, 58.67, 59.55, 115.12, 126.11, 132.17, 133.14, 151.89, 172.32, 173.86, 174.24, 176.15.

【0037】

(b) 環状 Fe 錯体 (I-c-1) の合成

(a) で得られたリガンド 20mg (0.033mmol) を脱水 THF 5mL に溶解し、窒素気流下、室温で 1.0M ビストリメチルシリルアミドリチウムの THF 溶液 0.2mL (6.0 当量) を仕込み 10 分間熟成した。その後、 FeCl_3 粉末 7.9mg (約 1.5 当量) を仕込み、窒素雰囲気下、室温で 2 時間攪拌した。溶媒を留去した後、エチルエーテルを添加して得られた結晶をろ過で回収し、さらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、赤褐色粉末状の標記化合物 9.3mg (収率 49%) を得た。

UV(蒸留水中): λ_{max} : 264nm ($\epsilon = 9344$), 326nm ($\epsilon = 7184$)

IR(KBr, cm^{-1}): 1630 (アミド C=O)。

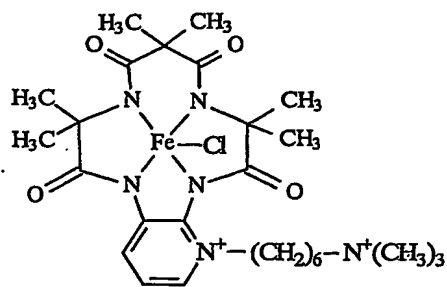
【0038】

製造例 3

式 (II-b-1) で表される環状 Fe 錯体 (以下環状 Fe 錯体 (II-b-1) という) をスキーム 2 の方法に従って合成した。

【0039】

【化 9】



(II-b-1)

【0040】

(a) ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体 (7-1) の合成

製造例 1 の (a) で得られた大環状テトラアミド体 (5-1) 50mg (0.133mmol) へ 1,6-ジブromoヘキサン 5ml (32.5mmol, 244当量) を添加し、反応を TLC で追跡しながら 100°C で 6 日間熟成した。反応終了品をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色粉末状の、式 (7) において、 $R^1 \sim R^6$ が全てメチル基で、 $m = 6$ 、 $X = Br$ である標記化合物 54mg (収率 66%) を得た。

Rf 0.45 ($CH_2Cl_2/MeOH=95/5$).

1H -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 1.32 (m, 2H), 1.48 (m, 2H), 1.52 (s, 6H), 1.608 (s, 6H), 1.614 (s, 6H), 1.83 (m, 4H), 3.4 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.30 (s, 1H), 6.84 (dd, 1H), 7.33 (dd, 1H), 7.54 (s, 1H), 8.74 (dd, 1H), 9.22 (s, 1H).

^{13}C -NMR (δ ppm, $CDCl_3$): 23.13, 25.71, 25.84, 27.62, 28.79, 32.30, 33.46, 50.54, 55.35, 58.45, 59.32, 114.96, 125.95, 131.87, 133.01, 151.67, 172.09, 173.66, 174.01, 175.99.

【0041】

(b) 環状 Fe 錯体 (II-b-1) のリガンドの合成

(a) で得られた ω -ハロゲノアルキルピリジニウム化大環状テトラアミド体 (7-1) 47mg (0.076mmol) をメタノール 20ml に溶解し、30% トリメチルアミン水溶液 100 μ l (0.47mmol, 8 当量) を添加し、60°C で熟成を行った。反応を TLC で追跡し、30% トリメチルアミン水溶液を随時追加 (合計 56 当量) しながら、2 日間熟成した。溶媒を留去した後、ジクロロメタン/エチルエーテル系で再結晶することにより精製し、白色粉末状の標記化合物 47mg (収率 92%) を得た。

IR (KBr, cm^{-1}): 2981, 2937 (CH), 1678 (C=O).

1H -NMR (δ ppm, D_2O): 1.21 (bs, 4H), 1.38 (s, 12H), 1.44 (s, 6H), 1.60 (t, 2H), 1.69 (t, 2H), 2.93 (s, 9H), 3.12 (t, 2H), 4.02 (t, 2H), 7.23 (dd, 1H), 8.01 (d, 1H), 8.33 (d, 1H).

^{13}C -NMR (δ ppm, D_2O): 22.23, 25.21, 25.33, 28.77, 51.12, 52.87, 55.76, 58.44, 58.81, 66.54, 118.71, 130.83, 135.99, 137.97, 153.11, 173.81, 174.3

9, 176.34, 178.2。

【0042】

(c) 環状Fe錯体 (II-b-1) の合成

(b) で得られたリガンド38mg (0.056mmol)を脱水THF 10mLに溶解し、窒素気流下、室温で1.0M ビストリメチルシリルアミドリチウムのTHF溶液 0.33mL (6.0当量)を仕込み10分間熟成した。その後、FeCl₃粉末13.5mg (約1.5当量)を仕込み、窒素雰囲気下、室温で4時間攪拌した。得られた結晶をろ過、乾燥することにより、黄土色粉末33.6mg(収率99%)を得た。

UV(蒸留水中) : λ_{\max} : 267nm (ϵ = 7424), 318nm (ϵ = 6725)

IR(KBr, cm⁻¹): 1630(アミドC=O)。

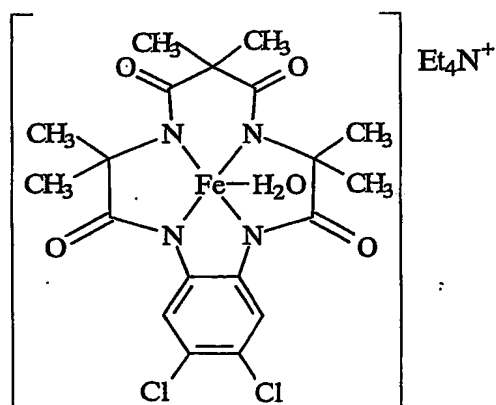
【0043】

実施例1～3及び比較例1～2

製造例1で得られた環状Fe錯体 (I-a-1)、製造例2で得られた環状Fe錯体 (I-c-1) 及び製造例3で得られた環状Fe錯体 (II-b-1) を用い、以下の方法にて漂白性能を測定した。また、比較として、式(9)で表されるFe-HM-DCB錯体 (WO9803625記載の錯体) を用いる場合、あるいは漂白触媒を用いない場合についても同様に漂白性能を測定した。結果を表1に示す。

【0044】

【化10】



(9)

【0045】

＜漂白性能測定方法＞

(1) 紅茶抽出物乾燥粉末の調製

市販紅茶葉（リプトン）10gを熱水（90℃）400gで抽出し、茶葉をろ過した溶液を凍結乾燥した。茶褐色粉末2.53gが得られ、これを紅茶抽出物乾燥粉末とした。

(2) 漂白性能の測定

0.05%炭酸ナトリウム水溶液10ml中へ漂白対象物として紅茶抽出物乾燥粉末を200ppm濃度になる様に添加し、さらに漂白触媒を5ppm、35%過酸化水素水を0.04%濃度になるように加え、25℃で漂白処理した。漂白前（過酸化水素水添加前）の紅茶水溶液と漂白処理5分後の水溶液をUV-VIS測定機（HITACHI U-3300）を用いて420nmの吸光度を測定し、次式により漂白率を算定した。

【0046】

$$\text{漂白率 (\%)} = (1 - \text{漂白処理後の吸光度} / \text{漂白処理前の吸光度}) \times 100$$

【0047】

【表1】

	漂 白 触 媒	漂白率 (%)
実施例1	製造例1の環状Fe錯体(I-a-1)	87
実施例2	製造例2の環状Fe錯体(I-c-1)	83
実施例3	製造例3の環状Fe錯体(II-b-1)	85
比較例1	式(9)のFe-HM-DCB錯体	71
比較例2	無 添 加	6

【0048】

実施例4及び比較例3～4

製造例3で得られた環状Fe錯体(II-b-1)を用い、以下の方法にて漂白性能を測定した。また、比較として、前記式(9)で表されるFe-HM-DCB錯体を用いる場合、あるいは漂白触媒を用いない場合についても同様に漂白性能を測定した。結果を表2に示す。

【 0 0 4 9 】

＜漂白性能測定方法＞

(1) 紅茶汚染布の調製

日東紅茶（黄色パッケージ）80 g を 3 L のイオン交換水にて15分間煮沸後、糊抜きしたさらし木綿で濾し、この液に木綿原布を浸し15分間煮沸後、2時間放置した。次に布を取り出して、自然乾燥させた後、洗液に色がつかなくなるまで水洗し、脱水・プレスし、4 × 4 c m の紅茶汚染布として実験に供した。

(2) 漂白性能の測定

炭酸ナトリウム水溶液（0.05%）5 ml 中へ、漂白対象物として上記方法で調製した紅茶汚染布1枚を浸漬し、漂白触媒0.30mg（溶液濃度60ppm）、及び35%過酸化水素水を溶液内濃度0.4%になる様に添加し、漂白処理を25℃／30分の条件で行った。漂白処理後、水洗、乾燥を行い、得られた漂白洗浄後の汚染布、漂白洗浄前の汚染布及び原布の木綿布について、UV-VIS測定機（HITACHI U-3300）を用いて460nmでの反射率を測定し、下記式により漂白率を求めた。

【 0 0 5 0 】

【数1】

$$\text{漂白率 (\%)} = \frac{\text{漂白洗浄後の反射率} - \text{漂白洗浄前の反射率}}{\text{原布の反射率} - \text{漂白洗浄前の反射率}} \times 100$$

【 0 0 5 1 】

【表2】

	漂 白 触 媒	漂白率 (%)
実施例4	製造例3の環状Fe錯体(II-b-1)	65
比較例3	式(9)のFe-HM-DCB錯体	15
比較例4	無 添 加	16

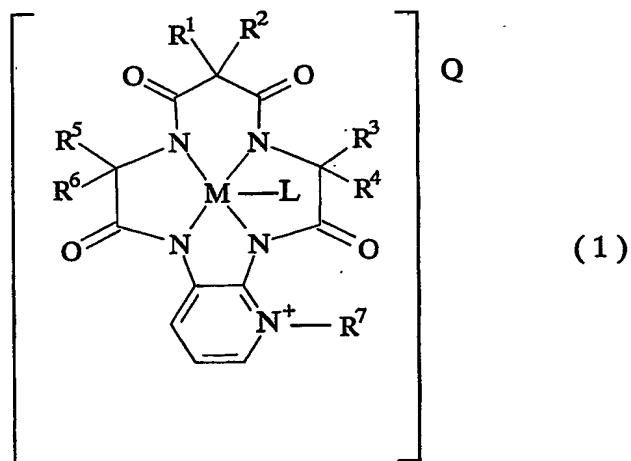
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温においても十分な漂白効果を有し、かつ染料漂白性及び繊維損傷性が少なく、さらに繊維の色移り防止効果にも優れる、漂白触媒及び漂白剤組成物の提供。

【解決手段】 環状アミド遷移金属錯体(1)、及びそれからなる漂白触媒、並びにこの漂白触媒と、過酸化水素、水溶液中で過酸化水素を発生する過酸化物又は有機過酸から選ばれるペルオキシ漂白剤とを含有する漂白剤組成物。

【化1】



[式中、 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 及び R^6 は、H、 C_{1-16} の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基もしくはハロゲン原子、 R^7 は置換されていても良い C_{1-18} の炭化水素基又はパーフルオロアルキル基、Mは遷移金属、Lは配位子、Qは対イオンを示す。]

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.